

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71684

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00 B
8/12		8/12
14/08		14/08 E
30/00		30/00 C

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平9-232910	(71) 出願人	000229597 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 8月28日	(72) 発明者	辻川 茂男 千葉県千葉市花見川区花見川2-13-404
		(72) 発明者	小西 知義 東京都足立区東和4-11-9
		(72) 発明者	須田 新 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(72) 発明者	陳 哲生 台湾高雄市小港区大業南路43號 柏林股▲ 分▼有限公司内
		(74) 代理人	弁理士 村井 卓雄

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた表面処理金属材料及び金属材料の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 光が照射されたチタン酸化物の光電気化学反応により金属材料をカソード防食することによる効果を光の照射がない条件でも持続させて維持する記憶防食効果を実現する。

【解決手段】 金属材料の表面に、下層としてFe、V及びCuから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属元素をチタン酸化物皮膜中に5~20重量%の割合で含有する第1の皮膜層と、その上に酸化チタンを含む第2の皮膜層との二層皮膜構造を有する表面処理金属材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属材料の表面に、下層としてFe、V及びCuから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属元素をチタン酸化物皮膜中に5～20重量%の割合で含有する第1の皮膜層を有し、その上にチタン酸化物を含有する第2の皮膜層を有することを特徴とする耐食性に優れた表面処理金属材料。

【請求項2】 前記金属材料が鋼材である請求項1記載の耐食性に優れた表面処理金属材料。

【請求項3】 前記第2の皮膜層がチタン酸化物のみからなる請求項1又は2記載の耐食性に優れた表面処理金属材料。

【請求項4】 金属材料の表面に、酸化チタンゾルゲル液中に、Fe、V及びCuから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属のアルコキシドまたは該金属酸化物のアルコキシドを含有する薬剤を塗布し加熱して第1の皮膜層を形成させ、その上にチタン酸化物含有皮膜を形成させることを特徴とする金属材料の表面処理方法。

【請求項5】 前記金属材料が鋼材である請求項4記載の金属材料の表面処理方法。

【請求項6】 前記第2の皮膜層がチタン酸化物のみからなる請求項4又は5記載の耐食性に優れた金属材料の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐食性に優れた表面処理金属材料、特に表面処理鋼材、及び金属材料の表面処理方法に関するものである。より詳しく述べるならば、本発明は、金属材料の表面に下層としてFe、V及びCuから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属元素をチタン酸化物皮膜中に特定量含む第1の皮膜層を有し、その上層にチタン酸化物からなる第2の皮膜層を有し、耐食性に優れた鋼材、及びこの鋼材を得る表面処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】チタン酸化物を鋼材などの金属の防食に適用する技術は、現在までほとんどなく、僅かに次の二つがあげられる。第1の技術は、「材料と環境」（第44巻（1995年）p. 539）に記載された、炭素鋼を500℃以上に加熱し不特定の酸化皮膜を形成させ、上層にゾルゲル法を用いてチタン酸化物皮膜層を形成させ、照射下において電気化学的な方法により耐食性を向上をさせるものである。また第2の技術は、特開平6-10153号公報にて開示された、ステンレス鋼からなる基材の表面に、チタン含有量に換算して1mg/m<sup>2</sup>以上のチタン酸化物含有皮膜層を形成して、照射下において耐食性を向上させたステンレス鋼板を提供するものである。しかしながら、従来の第1の技術及び第2の技術ともにチタン酸化物皮膜層による持続した防食効果を得るには、照射が不可欠であり、通常の成膜技

術を用いて製造した表面処理鋼材は、自然環境下の夜間などは防食効果が得られないために夜間には腐食が進行するという本質的な問題点を有していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の抱える問題点、即ち、夜間などの光源の乏しい状態、あるいは光源から遮断された状態ではカソード防食効果が得られないという問題点を解決し、一旦照射を受けた後であれば、光が遮断されてもカソード防食効果が持続（いわゆる記憶効果）し、高い耐食性を有するような表面処理金属材料、及びその表面処理方法を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決するための手段について鋭意検討した結果、鋼材などの金属材料の表面に、下層としてFe、V及びCuから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属元素をチタン酸化物皮膜層中に特定量含有する第1の皮膜層を有し、さらに上層皮膜としてチタン酸化物を含有する第2の皮膜層を形成させた二層構造の皮膜層を有する表面処理金属材料は、照射後に光が消失してもカソード防食効果が持続し、夜間などにおいても耐食性が飛躍的に向上することを新たに見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の表面処理金属材料は、金属材料の表面に、下層としてFe、V及びCuから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属元素をチタン酸化物皮膜中に5～20重量%含有する第1の皮膜層を有し、その上にチタン酸化物を含有する第2の皮膜層を有することを特徴とするものである。次に金属材料の表面処理方法は、金属材料の表面に、チタン酸化物ゾルゲル液中に、Fe、V及びCuから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属のアルコキシドまたは該金属酸化物のアルコキシドを含有する薬剤を塗布し加熱して第1の皮膜層を形成させ、その上にチタン酸化物含有皮膜を形成させることを特徴とする方法である。

【0005】本発明が利用するチタン酸化物によるアノード防食効果が適用される金属材料は、炭素鋼、ステンレス鋼などの鋼材の他に、銅、アルミ、チタン、マグネシウムなどの非鉄金属も対象とし、さらに、亜鉛めっき、亜鉛合金めっき鋼などのめっき鋼材なども対象とする。

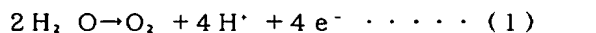
【0006】以下に、本発明の内容を鋼材防食の例について詳しく説明する。鋼材に下層として形成する第1の皮膜層は、チタン酸化物と、Fe、V及びCuから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属元素とからなり、金属元素の量は該皮膜中において5～20重量%の割合である。第1の皮膜層のベースとなるチタン酸化物皮膜は、従来技術のところで述べたようにゾルゲル法のもので鋼材に塗布して乾燥させるのが好ましい。前記金属元素をチタン酸化物に均一に分散させるためには、金属

アルコキシド又は金属酸化物アルコキシドをチタン-ゾルゲル処理剤と混合し、皮膜形成後加熱乾燥して金属のみを皮膜中に残す方法が好ましい。アルコキシドは例えば  $C_{10}H_{21}O$ 、 $Fe$ 、 $C_{10}H_{14}O$ 、 $V$ 、 $C_{10}H_{14}O$ 、 $Cu$  の形で配合するのが好ましい。これらの金属を配合したチタン酸化物ゾルゲル処理剤を例えば  $400^{\circ}C$ 、10分加熱乾燥させ、皮膜を形成させる。第1の皮膜層の皮膜量は、特に限定しないが全体として  $50 \sim 5000 \text{ mg/m}^2$  の範囲が好ましい。  $50 \text{ mg/m}^2$  以下であるとカソード防食能が劣り、  $5000 \text{ mg/m}^2$  以上であ

っても性能上問題は無いが、カソード防食能が飽和し、向上が認められなくなるのでコストの面から不利である。  
 【0007】下層の  $Fe$ 、 $V$ 、 $Cu$  などの金属元素の添加量をチタン酸化物との合計量に対して  $5 \sim 20$  重量%としたのは、5重量%未満では光遮断後のカソード防食効果(記憶効果)が得られず、20重量%を超えると光照射時のカソード防食能自体が著しく低下するからである。第2の皮膜層は、チタン酸化物を含有する皮膜であり、特開平6-10153号公報で開示されたPVD、CVD法やチタン酸化物ゾルゲル処理法により形成する100%チタン酸化物皮膜の他に、同公報で開示されたエポキシ樹脂などの塗料中にチタン酸化物を分散させる方法によることができる。チタン酸化物ゾルゲル処理法では、処理剤を例えば  $200^{\circ}C$  で10分間加熱して皮膜を形成させる。皮膜量はチタン酸化物として  $50 \sim 5000 \text{ mg/m}^2$  とするのが好ましい。この範囲外での  $50 \text{ mg/m}^2$  以下であると第2の皮膜層のカソード防食能が劣り、  $5000 \text{ mg/m}^2$  以上であるとカソード防食能が飽和し、向上が認められなくなるのでコストの面

で不利である。  
 【0008】本発明の表面処理鋼材は、光の照射後にその防食性が向上するが、特に波長が  $400 \text{ nm}$  以下の紫外線を多く含む  $500$ ルクス以上の照射時において耐食性の向上効果をもたらすものである。また、光照射後であれば、光が遮断されてもカソード防食効果は持続するという特徴がある。

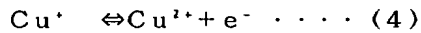
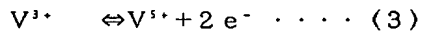
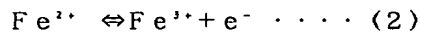
【0009】  
 【作用】本発明の表面処理鋼材の耐食性が格段に向上するのは、チタン酸化物の  $n$  型半導体電極としての光電気化学的性質によるものと考えられる。即ち、チタン酸化物の光電気化学的性質により、素材の鋼材がカソード、チタン酸化物(例えば  $TiO_2$ ) がアノードになり、鋼材をカソード防食することにより、耐食性を向上させるのである。さらに、この際のアノード反応はチタン酸化物表面で起こる、



で示される水の電気分解反応であるために、チタン酸化物は全く消費されず、劣化しない。このことからチタン酸化物による防食効果は光の存在下で半永久的に持続す

る。  
 【0010】本発明において最も特長があるのは、一時的に光が照射された後であれば、下層の添加  $Fe$ 、 $V$ 、 $Cu$  元素による記憶効果により、光照射の無い暗い環境でもカソード防食能を維持することができる点である。この記憶効果については、添加元素が下記(2)～

(4)式に示したように、価数に変化(充放電)するためと推定され、各々の元素がチタン酸化物皮膜中で光照射時に低価数に還元され、光遮断時に高価数へ酸化される。したがって夜間は(2)～(4)式で電子の消滅が起こり、この現象は(1)式右辺の電子の消滅を招くことになるから、カソード防食効果が持続するものと考えられる。



これらの元素の添加により、第1の皮膜層において光遮断時の記憶効果は生じ、かつ第1の皮膜層のチタン酸化物も防食効果をもつので、第1の皮膜層のみでも防食効果がある。しかし、カソード防食能自体は、無添加のゾルゲルチタン酸化物皮膜の方が良好であることと、昼間に(1)式で第2の被覆層内で発生する電子を第1の被覆層に供給することが記憶効果発生に有効であることから、チタン酸化物を上層皮膜としてこれを用いることにより、鋼材の防食性能を飛躍的に高める二層皮膜構造とした。

【0011】  
 【実施例】本発明の効果をより詳しく説明するために、実施例を比較例とともに挙げて具体的に説明する。また、その耐食性の評価結果を図1(表1)に示す。使用したチタン酸化物皮膜用ゾルゲル液の組成および調製法は、横尾らの方法(日本金属学会会報,28,176(1989))と同じものを用い、これを上層皮膜用のチタン酸化物皮膜処理剤とした。また、下層の  $Fe$ 、 $V$ 、 $Cu$  の各元素を添加した皮膜は、このゾルゲル液に所定量の  $C_{10}H_{21}O$ 、 $Fe$ 、 $C_{10}H_{14}O$ 、 $V$ 、 $C_{10}H_{14}O$ 、 $Cu$  の金属アルコキシドまたは金属酸化物アルコキシドを各元素として0、5、10、20重量%加えた処理剤を調製して用いた。以上の処理剤を、SUS430ステンレス鋼材に浸漬引き上げ法で塗布し(引き上げ速度  $0.15 \text{ mm/s}$ )、引き上げ後に室温で10分間乾燥後、下層については  $400^{\circ}C$  で10分間焼成を6回繰り返す、上層については  $200^{\circ}C$  で10分間の焼成を1度行った。この試験片に、カッターで素地まで達するようにクロスカット傷を付与し、屋外で太陽光を60分間照射した後、光を遮断した状態でJISZ2371の塩水噴霧試験に1500時間かけて、外観観察により耐食性を評価した。

【0011】図2(表2)の結果から明らかなように、本発明の表面処理鋼材および表面処理剤を用いた実施例

10

20

30

40

50

1～9については腐食がわずかであるが、本発明の範囲外である比較例2～4は腐食面積が大きいことがわかる。

【0012】

【発明の効果】本発明の表面処理金属材料は光照射下において記憶作用のために持続した耐食性を示すから、屋外で使用される各種建材、構造材などに使用すると優れた性能を発揮する。特に、従来、重防食用塗料を厚く塗\*

\*装していた鋼材などに対して本発明を適用することにより、安価な表面処理剤で無公害で効果的に半永久的な防食を行うことが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例及び比較例の皮膜層構造を示す図表（表1）である。

【図2】本発明実施例及び比較例の塩水噴霧試験結果を示す図表（表2）である。

【図1】

表1 実施例および比較例

	下層酸化チタン皮膜(重量%)			上層酸化チタン皮膜
	Fe	V	Cu	
実施例1	20	0	0	無添加 (酸化チタンのみ)
実施例2	0	20	0	
実施例3	0	0	20	
実施例4	10	0	0	
実施例5	10	10	0	
実施例6	0	0	10	
実施例7	5	0	0	
実施例8	5	5	0	
実施例9	0	5	5	
比較例1	0	0	0	
比較例2	30	0	0	
比較例3	0	30	0	
比較例4	0	0	30	

【図2】

表2 塩水噴霧試験結果

	外 観
実施例1	表面積で0%の腐食
実施例2	表面積で3%の腐食
実施例3	表面積で3%の腐食
実施例4	表面積で2%の腐食
実施例5	表面積で4%の腐食
実施例6	表面積で5%の腐食
実施例7	表面積で5%の腐食
実施例8	表面積で8%の腐食
実施例9	表面積で10%の腐食
比較例1	表面積で25%の腐食
比較例2	表面積で15%の腐食
比較例3	表面積で20%の腐食
比較例4	表面積で15%の腐食